

明 細 書

脂肪族ポリエステル樹脂組成物及びこれを成形してなるシート、フィルム又は成型品

技術分野

[0001] 本発明は可塑剤を含んでなる脂肪族ポリエステル樹脂組成物及びこれを成形してなるシート、フィルム又は成型品に関する。

背景技術

[0002] 近年の人体や自然環境への問題意識の高まりから環境への負荷を軽減した生分解性プラスチックが注目を集めている。生分解性プラスチックとして注目を集めているものとしては脂肪族ポリエステルが挙げられる。脂肪族ポリエステルであるポリ乳酸はそれ自体では堅く脆い樹脂であるが、可塑剤を添加することにより柔軟性を付与することができる。近年、ポリ乳酸の応用開発が盛んに行われており、ポリ乳酸に使用できる環境低負荷な新規可塑剤も種々提案されている。

[0003] ポリ乳酸の透明性を維持したまま柔軟性を付与する可塑剤として、トリエチレングリコールジアセテート、グリセリントリアセテート、グリセリントリプロピオネート、アセチルクエン酸トリブチルなどが知られている(例えば、特許文献1参照)が、何れも、ポリ乳酸との相溶性が充分ではなく、実際に種々の用途への応用を試みた場合、可塑剤の添加量を増やすと満足な柔軟性を得る前に、可塑剤の樹脂からの激しいブリードアウトが見られ、実用には適さない。

[0004] ブリードしない可塑剤として、グリセリンジアセトモノ脂肪酸エステル及びポリグリセリンモノ脂肪酸エステルを添加することにより柔軟な脂肪族ポリエステルの延伸フィルムを製造する方法が知られている(例えば、特許文献2参照)が、この技術の組成物を用い包装材料への応用を試みた場合、充分な柔軟性、透明性は得られるものの、パラフィン系溶剤による溶出性テストにおいて可塑剤の溶出量が多いという問題があり、油性食品と接するような使用条件においては、更なる対応が望まれる。

本発明者らは先にグリセリンジアセトモノ脂肪酸エステルとポリグリセリン酢酸エステルを可塑剤として用いることを提案している(例えば、特許文献3参照)が、かかる組

成物においても可塑剤の食品への移行の問題は完全とはいえない。

特許文献1:特開平11-323113

特許文献2:特開2000-302956

特許文献3:特開2003-73532

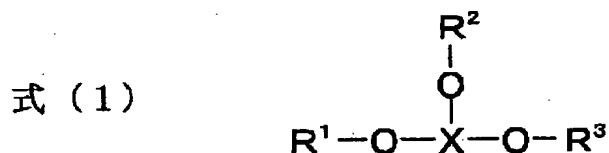
発明の開示

[0005] 本発明は上記のような従来の欠点に鑑み、柔軟で透明性が高くブリードアウトが少なく、パラフィン系溶剤に対する耐抽出性の高い可塑剤を含む熱可塑性樹脂組成物、特に脂肪族ポリエステル樹脂組成物及びこれを成形してなるシート、フィルム又は成型品を提供することを目的としている。

[0006] 上記目的を達成するために本発明は以下の構成をとる。

1. 脂肪族ポリエステル100質量部に対し、可塑剤として下記式(1)で表される化合物(A)を1.0質量部-100質量部含むことを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

[0007] [化2]



[0008] 式中、Xは3価の多価アルコール骨格であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 は炭素数2-18のアシル基または水素原子より選択され、 R^1 、 R^2 、 R^3 の炭素数の合計が10以上22以下であり、平均アシル化率が50-90%のエステル。

[0009] 2. 式(1)の R^1 、 R^2 、 R^3 が炭素数8-18のアシル基を1つ以上含むことを特徴とする前記1に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

[0010] 3. 脂肪族ポリエステル樹脂が乳酸系ポリエステルであることを特徴とする前記1又は2に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

[0011] 4. 前記1-3のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物を成形してなるシート、フィルム又は成型品。

[0012] 本発明にあつては以下に列挙する効果が得られる。

- (1) 可塑剤が可食性であり、食品包装材料として用いた場合にも、安全性が非常に高い。
- (2) 可塑剤の可塑化性能が優れており、柔軟な脂肪族ポリエステル樹脂組成物を得ることができる。
- (3) 透明性の阻害やブリードが少ない樹脂組成物を得ることができる。
- (4) 本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物によるシート、フィルム又は成型品はパラフィン系の溶剤に対する耐溶剤性が高く、油性食品に対して使用した場合においても、食品への可塑剤の移行が少ない。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 以下、発明を実施するための最良の形態により、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられる熱可塑性樹脂組成物は脂肪族ポリエステルに対し可塑剤として前記化合物(A)を添加してなる。

[0014] 本発明の脂肪族ポリエステルは特に限定はなく、公知の脂肪族ヒドロキシカルボン酸又は脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸からなる重合体を使用することができる。使用される脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジオール、脂肪族ジカルボン酸はいずれも複数の種類を用いた共重合体であってもかまわない。本発明における脂肪族ヒドロキシカルボン酸としては乳酸、グリコール酸、 ϵ -カプロラクトン、3-ヒドロキシブタン酸などが挙げられる。脂肪族ジオールとしてはエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールなどが挙げられる。脂肪族ジカルボン酸としてはコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。これらのうち分子中に乳酸単位を含むものが、樹脂の物性や生分解性を考慮すると好ましい。本発明の脂肪族ポリエステル中には30モル%以上の乳酸単位を含むものが好ましく、50モル%以上の乳酸単位を含むものが特に好ましい。本発明の脂肪族ポリエステルに用いられる乳酸はD体でもL体でも構わない。

[0015] 本発明に好ましく用いられる乳酸系ポリエステルは、ポリエチレンと同等の引張強度、ポリエチレンテレフタレートと同等の透明性を有する結晶性熱可塑性高分子であり

、医薬用の縫合糸などに用いられ、安全性は高く、また、燃焼した場合も燃焼カロリーがポリエチレン、ポリプロピレンなどの約1/3と小さく、焼却炉を痛めることが少なく、有害なガスの発生もない。

- [0016] 使用されるポリ乳酸樹脂はその重合度或いは品質を問わない。又、ポリ乳酸のホモポリマーのみならず、グリコール酸、ε-カプロラクトン、トリメチレンカーボネート或いはポリエチレングリコールなどの共重合体を併用してもよい。又、ポリ乳酸樹脂の物性を損なわない範囲において、酢酸セルロース、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリヒドロキシブチレートとバリレートとの共重合体、キチン、キトサン或いはでん粉など、他の生分解性高分子を配合しても構わない。
- [0017] 本発明品の性能を阻害しない範囲でリンゴ酸、酒石酸、クエン酸などの多価カルボン酸およびグリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの多価アルコールを重合させても良い。また、鎖長延長剤としてイソシアネート化合物、エポキシ化合物、アジリジン化合物、オキサゾリン化合物、アゾ化合物、多価金属化合物、多官能リン酸エステル、亜リン酸エステルなどを用いても良い。
- [0018] 本発明に用いられる可塑剤は上記式(1)で表される化合物(A)である。該化合物は3価の多価アルコールと炭素数2-18のカルボン酸由来のアシル基とのエステルである。本発明で利用できる3価の多価アルコールとしてはグリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどが挙げられるが、原料の入手の容易さからグリセリンが好ましい。本発明で利用できる炭素数2-18のアシル基は特に限定はないが、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、カプロイル基、カプリロイル基、ラウリル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基、オレイル基などが挙げられる。
- [0019] 該化合物に含まれるアシル基の炭素数の合計は10以上22以下の範囲である。炭素数が10より少ない場合は、該化合物の沸点が低くなり、可塑剤としての使用が困難である。また、炭素数が22より多い場合は、柔軟性が悪かったり、樹脂からのブリードアウトが激しくなったりする。さらに、該化合物は式(1)の R^1 、 R^2 、 R^3 中に含まれるアシル基の割合(モル比)を平均アシル化率としたときに、本発明においては、平均アシル化率が50-90%の範囲にあることが必要であり、55-90%であることが好ま

しい。平均アシル化率が90%より高い場合は、パラフィン系溶剤に対する耐溶剤性が低下し、50%より低い場合は、樹脂との相溶性が低下して、透明性や柔軟性が低下する。尚、平均アシル化率の求め方は実施例中に示す。

- [0020] 式(1)において、好ましい R^1 、 R^2 、 R^3 の炭素数の組み合わせとしては、(R^1 の炭素数、 R^2 の炭素数、 R^3 の炭素数)が(18、2、0)、(12、2、0)、(10、10、0)、(10、8、0)、(12、8、0)、(8、8、0)、(10、2、0)、(8、2、0)、(18、2、2)、(12、2、2)、(10、6、2)などの場合が挙げられる。 R^1 、 R^2 、 R^3 の組み合わせの順序は、特に制限はなく、何れの位置に R^1 、 R^2 、 R^3 があっても構わない。該化合物は通常、これらの混合物であり、アシル基の炭素数の合計やアシル化率は混合物の平均値とする。
- [0021] 該化合物の製造方法は特に限定はなく、公知の通常のエステルの製造方法にて、3価の多価アルコール1モルに対してアシル基が3モル未満になるよう調整することにより製造することができる。例えば、多価アルコールと多価アルコールトリアシルエステルとのエステル交換反応により製造できる。また、多価アルコールや多価アルコールモノアシルエステルに対し、アシル酸や無水アシル酸にてエステル化反応を行うことにより、製造することもできる。これらの反応で得られた混合物に対し、蒸留や再結晶を行い、アシル基の炭素数の合計を調整することもできる。
- [0022] 本発明において、可塑剤の樹脂に対する配合量は、樹脂100質量部に対して1.0ー100質量部の範囲内であり、好ましくは1.0ー60質量部の範囲である。かかる範囲を下回るときはその性能が不十分であり、上回るときは可塑剤のブリードが見られ、その性能が低下する。
- [0023] 本発明において、本発明の効果を損なわない範囲で他の可塑剤の1又は2以上を併用して用いることができる。また、必要に応じ安定剤、滑剤、酸化防止剤、スリップ剤、核剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、帯電防止剤、充填剤などが併用されることがあるが、これらの添加剤は本発明の可塑剤の効果を阻害しない範囲で併用することができる。
- [0024] 本発明の樹脂組成物は従来公知の方法により、シート、フィルム、成型品に加工して使用することができる。例えば、ストランドダイ、液添設備を備えた2軸押出機により脂肪酸ポリエステルと可塑剤、その他の添加剤を熔融混練し、ストランドをカットして

ペレットを成形する。得られたペレットを用いて、Tダイやインフレーションダイを備えた押出機や射出成形機などによりシート、フィルム、成型品をそれぞれ成形できる。また、成形したフィルムや成型品は熱処理により製品の機械物性、耐熱性、寸法安定性を向上させることができる。その場合、延伸処理をすることにより、透明性や光沢性を向上させることができる。

[0025] 以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

[製造例1]

水銀温度計、窒素導入管、攪拌棒を備えた3000ml 4ツロフラスコ中にグリセリン 920g(10モル)、カプリル酸 1584g(11モル)、水酸化ナトリウム 2.36g(0.06モル)を加え、窒素を2.0ml/minで流し、攪拌しながら、230℃で6時間反応した。反応終了後、反応液を80℃まで冷却した後、85%磷酸水溶液 2.36g(0.02モル)を加え、沈殿物を減圧濾過により除去した。得られた反応液2400gを蒸留装置に入れ、減圧度1Paにて減圧蒸留を行った。蒸留温度が130℃から150℃までの留分のグリセリンモノカプリレート620gを得た。得られたグリセリンモノカプリレートを後述の方法で分析したところ、平均アシル化率は33%、アシル基の炭素数の合計は10.0であった。

次に、水銀温度計、窒素導入管、還流管、攪拌棒を備えた500ml 4ツロフラスコ中に、上記で得られた平均アシル化率33%のグリセリンモノカプリレート218g(1.0モル)を仕込み、窒素を0.5ml/minで流し、攪拌しながら120℃まで升温した。ここに、無水酢酸66g(0.65モル)を滴下して加えて、120℃で1時間反応し、反応終了後、減圧下で水蒸気蒸留をして低沸点物を除去し、グリセリンモノカプリレート酢酸エステル(可塑剤1)を得た。この可塑剤1の平均アシル化率及びアシル基の炭素数の合計は表1に示す通りである。

[0026] [製造例2]

水銀温度計、窒素導入管、攪拌棒を備えた1000ml 4ツロフラスコ中にグリセリン 276g(3.0モル)、カプリン酸 713g(4.1モル)、水酸化ナトリウム 1.0g(0.025モル)を加え、窒素を2.0ml/minで流し、攪拌しながら、230℃で6時間反応した

。反応終了後、反応液を80℃まで冷却した後、85%磷酸水溶液 1.0g(0.0083モル)を加え、沈殿物を減圧濾過により除去した。得られた反応液900gを蒸留装置に入れ、減圧度1Paにて減圧蒸留を行った。蒸留温度が140℃から230℃までの留分のグリセリンモノ・ジカプレート650gを得た。得られたグリセリンモノ・ジカプレートを後述の方法で分析したところ、平均アシル化率は62%、アシル基の炭素数の合計は18.6であった。

次に、上記で得られた平均アシル化率62%のグリセリンモノ・ジカプレート382g(1.0モル)と無水酢酸65g(0.64モル)を用い製造例1と同様に反応しグリセリンモノ・ジカプレート酢酸エステル(可塑剤2)を得た。この可塑剤2の平均アシル化率及びアシル基の炭素数の合計は表1に示す通りである。

[0027] [製造例3]

水銀温度計、窒素導入管、還流管、攪拌棒を備えた1000ml 4ツロフラスコ中に精製ヤシ油638g(1.0モル)、グリセリン92g(1.0モル)、トリアセチン218g(1.0モル)を仕込み、触媒として水酸化ナトリウム1.0gを加えた。窒素を0.5ml/minで流し、攪拌しながら250℃まで昇温した。250℃で2時間反応し、反応終了後、85%磷酸水溶液1.0gで中和し沈殿物を減圧濾過により除去した。得られた反応液を蒸留装置に入れ、減圧度1Paにて減圧蒸留を行った。蒸留温度が180℃から220℃までの留分のヤシ油グリセリン酢酸エステル(可塑剤3)を得た。この可塑剤3の平均アシル化率及びアシル基の炭素数の合計は表1に示す通りである。

[0028] [比較試料1]

水銀温度計、窒素導入管、攪拌棒を備えた3000ml 4ツロフラスコ中にグリセリン920g(10モル)、ラウリン酸 2121g(10.5モル)、水酸化ナトリウム 3.0g(0.075モル)を加え、窒素を2.0ml/minで流し、攪拌しながら、230℃で6時間反応した。反応終了後、反応液を80℃まで冷却した後、85%磷酸水溶液 3.0g(0.025モル)を加え、沈殿物を減圧濾過により除去した。得られた反応液2500gを蒸留装置に入れ、減圧度1Paにて減圧蒸留を行った。蒸留温度が150℃から180℃までの留分のグリセリンモノラウレート830gを得た。得られたグリセリンモノラウレートを後述の方法で分析したところ、平均アシル化率は33%、アシル基の炭素数の合計は12.0

であった。

次に、上記で得られたグリセリンモノラウレート274g(1.0モル)と無水酢酸37g(0.36モル)を用い製造例1と同様に反応しグリセリンモノラウレート酢酸エステル(比較試料1)を得た。この比較試料1の平均アシル化率及びアシル基の炭素数の合計は表1に示す通りである。

[0029] [比較試料2]

精製ヤシ油638g(1.0モル)とグリセリン46g(0.5モル)を用い製造例3と同様に反応した。反応物の触媒を同様に中和濾過して除き、ヤシ油脂肪酸グリセリンエステル(比較試料2)を得た。この比較試料2の平均アシル化率及びアシル基の炭素数の合計は表1に示す通りである。

[0030] [比較試料3]

上記比較試料1に記載の方法で得られたグリセリンモノラウレート274g(1.0モル)と無水酢酸180g(1.76モル)を用い製造例1と同様に反応しグリセリンモノラウレート酢酸エステル(比較試料3)を得た。この比較試料3の平均アシル化率及びアシル基の炭素数の合計は表1に示す通りである。

[0031] [比較試料4]

ジアセチン[市販品(グリセリンジアセテート)]。この比較試料4の平均アシル化率及びアシル基の炭素数の合計は表1に示す通りである。

[比較試料5]

トリブチリン[市販品(グリセリントリブチレート)]。この比較試料5の平均アシル化率及びアシル基の炭素数の合計は表1に示す通りである。

[0032] [分析方法]

平均アシル化率およびアシル基の炭素数の合計

試料をメタノール-塩酸によりメチルエステル化し、ヘキサンにてメチルアシレート抽出しGLC(島津製作所社製GC-14A、検出器:FID、パックドカラム:内径3mm×1m充填剤:Silicone OV-1)により炭素数ごとのアシル基の質量比を求める。アシル基の質量比よりアシル基のモル平均分子量:MW1を計算する。次にメタノール層に含まれる多価アルコールをTMS化した後、GLC(島津製作所社製GC-14

A、検出器:FID、パッキンカラム:内径3mm×1m充填剤:Silicone

OV-17)により分析し同様に多価アルコールのモル平均分子量:MW2を計算する。次いで、基準油脂分析法に基づき試料の水酸基価:OHVを測定する。以下の式により平均アシル化率、アシル基の炭素数の合計を計算する。

$$\text{平均アシル化率} = (168300 - \text{OHV} \times \text{MW2}) / \{3 \times \text{OHV} (\text{MW1} - 1) + 168300\} \times 100$$

$$\text{アシル基の炭素数の合計} = 3 \times \text{平均アシル化率} \times (\text{MW1} - 15) / 1400$$

[0033] 可塑剤1-3および比較試料1-5の分析結果を以下の表にまとめた。

[表1]

可塑剤の種類	平均アシル化率	アシル基の炭素数の合計
可塑剤 1	55%	10.8
可塑剤 2	84%	20.1
可塑剤 3	70%	15.0
比較試料 1	45%	12.7
比較試料 2	70%	24.0
比較試料 3	92%	15.5
比較試料 4	67%	4.0
比較試料 5	99%	11.9

[0034] [試験-1]引張試験

試験はJIS K-7113に基づいて行った。試験片はシートを打ち抜いて1号試験片を作成し用いた。作成した試験片は23℃、湿度50%RHの条件下に1日保存したものを試験に供した。試験機器としてはオリエンテック社製テンシロン万能試験機RTC-1310を用いた。つかみ具間距離は120mm、試験速度は200mm/分の条件とした。

[0035] [試験-2]透明性

成形したシートを広げ、光源にかざして観察し、透明性を評価した。表中、○は透明、△はやや白濁、×は白濁、である。

[0036] [試験-3]ブリード性

成形したシートを10cm×10cmに切り取り、温度50℃、湿度50%の条件下に1週

間保存し、ブリードの量を観察した。表中、○はブリードなし、△はややブリードがみられる、×はブリードが多い、である。

[0037] [試験－4]溶剤抽出性

成形したシートをプレスして10cm×10cm×0.1mmに成形し、400mlのn-ヘプタンに浸漬し、25℃で1時間抽出した。抽出後、n-ヘプタンを300ml測りとり、ロータリーエバポレーターで濃縮し、蒸発皿に移し、105℃で2時間蒸発乾固させた。そのときの蒸発残留物の重さをはかり、n-ヘプタン300mlに対する蒸発残留物の含有量を求めた。このときの蒸発残留物の含有量が30ppmを超えるものを×、30ppm以下のものを○、とした。

[0038] [実施例1－5]

110℃、5時間の加熱乾燥処理を施したポリ乳酸樹脂(三井化学社製「レイシアH-440」)100質量部に対し、可塑剤1－3を下記の表に示した部数と、ステアリン酸アミド1.0質量部を添加し、ストランドダイを備えた2軸押出機にて190℃で押出ししストランドを切断してペレットを作成した。作成したペレットをTダイを備えた単軸押出機にて200℃で押出し厚さ1mmのシートを成形した。成形したシートを用い試験1－4を行い評価した。結果を表2にまとめた。

[0039] [比較例1－7]

上記ポリ乳酸樹脂に対し、可塑剤を用いないものと比較試料1－5を用いたものを実施例1－5と同様に評価した。結果を表2にまとめた。

評価結果を表2に示す。

[表2]

	添加試料	添加部数 (質量部)	引張最大点応力 (MPa)	引張弾性率 (MPa)	透明性	ブリード 性	溶剤抽出性 (ppm)
実施例 1	可塑剤 1	20	14.5	15.9	○	○	○
実施例 2	可塑剤 2	20	15.8	16.2	○	○	○
実施例 3	可塑剤 3	20	21.5	18.8	○	○	○
実施例 4	可塑剤 1	10	28.8	23.5	○	○	○
実施例 5	可塑剤 2	45	8.0	10.3	○	△	○
比較例 1	なし	0	81.4	2160	○	○	○
比較例 2	比較試料 1	20	38.8	50.5	△	△	○
比較例 3	比較試料 2	20	39.5	49.9	△	×	×
比較例 4	比較試料 3	20	28.6	25.8	○	△	×
比較例 5	比較試料 4	20	33.5	39.9	○	△	×
比較例 6	比較試料 5	20	18.6	15.8	△	△	×
比較例 7	可塑剤 3	120	8.8	9.5	△	×	×

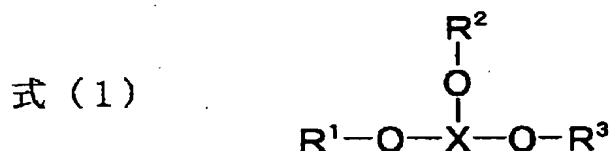
産業上の利用の可能性

[0040] 本発明の樹脂組成物を加工した、シート、フィルム、成型品は、食品、医薬品、化粧品、肥料、電化製品、紙製品及びそれらの廃棄物等の各種用途への使用が可能であるが、ヘキサン、ヘプタン、流動パラフィンなどパラフィン系溶剤に対する耐溶剤性が良好であることから、油性食品に接する包装材料に用いた場合、食品に対する可塑剤の移行が少なく好ましい。従って、野菜類、果実類、魚介類、肉類、穀物類、乾物類、パン類、乳製品類、麺類、菓子類、山菜類、調味料類等の食品類、及びそれらの廃棄物等の包装材等として用いて適切である。

請求の範囲

- [1] 脂肪族ポリエステル100質量部に対し、可塑剤として下記式(1)で表される化合物(A)を1.0質量部～100質量部含むことを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

[化1]



式中、Xは3価の多価アルコール骨格であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 は炭素数2～18のアシル基または水素原子より選択され、 R^1 、 R^2 、 R^3 の炭素数の合計が10以上22以下であり、平均アシル化率が50～90%のエステル。

- [2] 式(1)の R^1 、 R^2 、 R^3 が炭素数8～18のアシル基を1つ以上含むことを特徴とする請求項1に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。
- [3] 脂肪族ポリエステル樹脂が乳酸系ポリエステルであることを特徴とする請求項1又は2に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。
- [4] 請求項1～3のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物を成形してなるシート、フィルム又は成型品。